ÜBER DIE

BESTANDTHEILE DES ISLÄNDISCHEN MOOSES

(CETRARIA ISLANDICA).

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

BEHUFS

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VON

OTTO BUCHNER

AUS SCHMÖLLN.

BERLIN 1889.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT

WILHELM-STRASSE No. 32.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institute der Universität Erlangen unter Leitung von Hofrat Professor Dr. Hilger durchgeführt.

Ueber die Bestandtheile des Isländischen Mooses

(Cetraria Islandica).

Das Isländische Moos, Cetraria Islandica, eine zur Familie der Parmeliaceen gehörige und auf fast allen höheren Gebirgen des mittleren und nördlichen Europas vorkommende Strauchflechte, ist von jeher als geschätztes Arzeneimittel bekannt und aus diesem Grunde auch schon Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen.

Der Erste, welcher die Bestandtheile des Isländischen Mooses näher untersuchte, war Berzelius.[1])

Derselbe fand unter Anderem hauptsächlich Flechtenstärke, Lichenin genannt, und eine Flechtensäure, Cetrarin, welche sich jedoch auf Grund späterer Untersuchungen als ein Gemenge verschiedener Substanzen, insbesondere von Cetrarsäure und Lichesterinsäure, erwies.

Ueber die Darstellung des Lichenins liegt von Berzelius Folgendes vor: Die Flechte wurde zunächst durch Maceration mit Kaliumcarbonatlösung von den Bitterstoffen befreit, dann mit 9 Theilen Wasser zwei Stunden lang gekocht und heiss colirt. Nach Abpressen des Rückstandes schied sich beim Erkalten aus der Colatur das Lichenin als Gallerte ab, welches durch verschiedene Manipulationen von Wasser befreit wurde.

Knop und Schnedermann[2]) verfahren bei der Darstellung in der Weise, dass sie die Flechte mit rauchender Salzsäure maceriren, sodann mit Wasser verdünnen und coliren. Aus dem Auszuge fällen sie das Lichenin mittels Weingeist, entfernen durch fortgesetztes Aus-

---

[1]) Schweigg. Journ. 7, p. 336; Scher. Annalen 3, p. 288.
[2]) Annalen d. Chemie u. Pharm. 55, p. 164.

waschen mit Wasser die anhaftende Säure und entwässern schliesslich mit absolutem Weingeist.

Das in dieser Weise dargestellte Lichenin hat die Formel $C_6H_{10}O_5$ und bildet eine farblose, geruch- und geschmacklose, spröde Masse, welche in kaltem Wasser aufquillt und mit kochendem eine schleimige Lösung giebt.

Dass sich das Lichenin durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker verwandelt, hatte schon Berzelius nachgewiesen und wurde diese Annahme durch verschiedene, in neuerer Zeit angestellte Untersuchungen[1]) bestätigt.

Die Veranlassung zu letzteren war hauptsächlich darin zu suchen, dass man in Schweden Versuche gemacht hatte, verschiedene Lebermoose zur Alkoholdarstellung zu verwenden. Sternberg hatte nämlich nachgewiesen, dass nicht nur das Lichenin, sondern auch die Cellulose der Lebermoose durch Kochen mit verdünnten Säuren in gährungsfähigen Zucker übergeführt werden könnte und dies veranlasste auch Peter Klason, die durch Inversion entstehende Zuckerart näher zu untersuchen. Demselben gelang es auch nach vielen vergeblichen Versuchen, den Zucker in krystallisirter Form zu erhalten und als Dextrose zu charakterisiren.

Später zeigte M. König und St. Schubert,[2]) dass in dem wässerigen, heissen Auszuge der Flechte zwei Kohlenhydrate enthalten wären. Das in grösserer Menge vorhandene ist das Lichenin, welches bei der Inversion neben nicht rotirenden Dextrinen Traubenzucker liefert, während dem zweiten, als Licheninstärke bezeichneten, Kohlenhydrat die Eigenschaften und das Verhalten einer löslichen Modification der gewöhnlichen Stärke zugesprochen werden.

Weniger Berücksichtigung fanden in letzter Zeit die bereits angeführten Säuren, Cetrarsäure und Lichesterinsäure.

Die Letzten, welche sich eingehender mit der Untersuchung dieser Flechtensäuren beschäftigten, waren Knop und Schnedermann.

Ueber die Darstellung sowie das Verhalten der betreffenden Säuren wird in den „Pflanzenstoffen von Hilger und Husemann“ Folgendes mitgetheilt:

---

[1]) Ber. d. Chem. Ges. 1886.

[2]) Archiv d. Pharm. XXV 1887; Monatsh. f. Chemie 8, p. 452.

Die Cetrarsäure $C_{18}H_{16}O_8$ ist von Herberger[1]) entdeckt, Cetrarin genannt, aber erst von Knop und Schnedermann[2]) rein dargestellt worden.

Dieselben extrahiren die Flechte mit kochendem Weingeist unter Zusatz von Kaliumcarbonat, fällen den Auszug mit Salzsäure, verdünnen mit Wasser und kochen den gut ausgewaschenen Niederschlag zur Entfernung der Lichesterinsäure wiederholt mit 42proz. Weingeist aus. Sodann behandeln sie den Rückstand zur Beseitigung des Farbstoffes mit einer Mischung von Rosmarinöl und Aether. Aus der zurückbleibenden grauweissen Substanz wird die Cetrarsäure mit kalter wässeriger Kaliumbicarbonatlösung ausgezogen, mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhaltene Säure soll ein schneeweisses, lockeres Gewebe von glänzenden, haarfeinen Nadeln bilden, die sehr bitter schmecken und sich beim Erhitzen zersetzen. Mit wässerigen ätzenden und kohlensauren Alkalien soll die Säure gelbe, bitter schmeckende Lösungen geben, die an der Luft durch Sauerstoffaufnahme zersetzt werden und den bitteren Geschmack verlieren.

Eisenchlorid erzeugt in diesen Lösungen einen braunrothen, Bleiacetat einen gelben Niederschlag.

Was nun die Lichesterinsäure[3]) betrifft, so soll diese ausser in der Cetraria Islandica auch von Bolley im Fliegenschwamm, Agaricus muscarius, nachgewiesen sein. Zu der schon bei der Cetrarsäure angeführten Darstellungsmethode ist noch zu bemerken, dass der schwach alkoholische, noch geringe Mengen Cetrarsäure enthaltende Auszug zur Trockne gebracht und demselben die Lichesterinsäure durch kochendes Steinöl entzogen werden soll. Nach Umkrystallisiren aus Weingeist soll dieselbe eine lockere, weisse, aus perlglänzenden Blättchen zusammengesetzte Masse darstellen ohne Geruch und von kratzendem, aber nicht bitterem Geschmack. Der Schmelzpunkt soll bei 120° liegen.

Strecker hat aus den Analysen von Knop und Schnedermann die Formel $C_{14}H_{24}O_3$ berechnet und für die Salze die Formel $C_{14}H_{23}MO_3$ angenommen.

---

[1]) Herberger, Repertor. Pharm. 36, p. 226; Annalen d. Chemie u. Pharm. 21, p. 137.

[2]) Annalen d. Chemie u. Pharm. 54, p. 143, 55, p. 144.

[3]) Annalen d. Chemie u. Pharm. 54, p. 149 u. 159; Annalen d. Chemie u. Pharm. 86, p. 50.

Da die vorstehenden Berichte über den wesentlichen Charakter dieser Säuren fast gar keinen Aufschluss geben, so unternahm ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Hilger, weitere Untersuchungen mit den betreffenden Säuren anzustellen.

I. Lichesterinsäure.

Um vor Allem Gewissheit darüber zu erlangen, ob die von Knop und Schnedermann angeführte Darstellungsmethode eine zweckmässige war, wurden ca. 500 *g* der Flechte mit Weingeist unter Zugabe von etwas Kaliumcarbonat extrahirt und dieser Auszug nach der vorgeschriebenen Weise mit dem Unterschiede behandelt, dass zur Entfernung der Lichesterinsäure statt Steinöl Petroläther zur Verwendung gelangte.

Letzterer wurde abdestillirt, die zurückbleibende, grünlich gefärbte Substanz bei gelinder Wärme getrocknet und in heissem Alkohol gelöst.

Nach Verdunsten des Alkohols blieb eine bräunlich gefärbte, mit glänzenden Blättchen durchsetzte Substanz zurück. Der geringen Ausbeute wegen musste von weiteren Reinigungsversuchen Abstand genommen werden und konnte vorläufig nur der Schmelzpunkt, der bei 108° lag, festgestellt werden. Concentrirte Schwefelsäure erzeugte eine braunrothe, in dünnen Schichten violette Färbung.

Da nun diese Methode zur Gewinnung der Säure ziemlich umständlich ist, so wurde der Versuch gemacht, dieselbe direct aus der Flechte mit Petroläther zu extrahiren. Dies gelang auch, denn die schon beim Erkalten des letzteren sich ausscheidende, grünlich gefärbte Substanz zeigte einen annähernden Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften, wie die auf vorhergehende Weise erhaltene Säure.

Um nun ausreichendes Untersuchungsmaterial zu erhalten, wurde eine grosse Quantität der Flechte einestheils mit Petroläther, anderentheils nach der von Knop und Schnedermann angegebenen Methode extrahirt.

Die Extraktionsarbeiten wurden in der chemischen Fabrik des Herrn Dr. Schuchardt in Görlitz ausgeführt, während das Material hierzu die Firma Gehe & Co. in Dresden lieferte.

Der Rückstand der Petrolätherextraktion erschien tiefgrün gefärbt und besass eine dickflüssige Konsistenz. Das Trocknen liess sich sehr

leicht in der Weise bewerkstelligen, dass die Masse auf poröse, unglasirte Thonteller gestrichen wurde. Nach dieser Behandlung wurde die Substanz mit Wasser angerührt, zum Sieden erhitzt, bis zur theilweisen Lösung mit Natriumbicarbonat versetzt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt.

Dieses Verfahren hatte hauptsächlich den Zweck, die anhaftenden Fettpartikelchen, welche eventuell die Krystallisation beeinträchtigen konnten, zu verseifen.

Die nächste Aufgabe bestand darin, den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag von dem grünen Farbstoffe zu befreien.

Die äusserst geringe Löslichkeit in kaltem und die reichliche Aufnahme durch kochenden Petroläther gab ein vorzügliches Mittel zur Entfernung desselben an die Hand.

Durch fünf- bis sechsmalige Ausscheidung gelang es endlich, eine weisse Substanz zu erhalten, welche in heissem Weingeist gelöst und zur vollständigen Entfärbung mit Thierkohle einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt wurde. Aus dieser heissen weingeistigen Lösung schieden sich beim Erkalten weisse krystallinische Krusten in reichlicher Menge aus, die bei näherer Betrachtung als sternförmig gruppirte, kleine Prismen erschienen, die jedoch beim Trocknen vollständig ihre Form veränderten.

Die Krystalle wurden durch Absaugen mittels der Wasserstrahlpumpe von der Mutterlauge befreit, mit kaltem verdünnten Alkohol nachgewaschen, noch dreimal aus Weingeist umkrystallisirt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltene, vollkommen reine und trockene Substanz war weiss, voluminös, aus glänzenden Blättchen zusammengesetzt, von kratzendem, nicht bitterem Geschmack.

Der Schmelzpunkt lag bei 120° und stimmt folglich mit dem von Knop und Schnedermann angegebenen Schmelzpunkte überein. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. war sie vollkommen löslich, und zwar zeigten diese Lösungen sämmtlich eine saure Reaktion.

War schon in diesem Verhalten der Charakter einer Säure ausgesprochen, so wurde dies auch noch durch die vorerwähnte Eigenschaft, sich in wässerigem Alkali zu lösen und auf Zusatz von Säuren wieder auszuscheiden, vollständig bestätigt.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure ergab folgende Resultate:

	I.	II.	III.
C	64,34	64,63	64,68
H	9,89	9,42	9,38
O	25,77	25,95	25,31.

Mittel

C	64,55
H	9,56
O	25,68.

Zur weiteren Charakterisirung dieser Säure war nun zunächst erforderlich, Metallverbindungen derselben in reinem Zustande darzustellen.

Es wurde zu diesem Zwecke eine gesättigte alkoholische Lösung von Baryumacetat, Bleiacetat und frisch bereitetem, neutralem Kupferacetat hergestellt und jede derselben mit einer alkoholischen Lichesterinsäurelösung versetzt. Hier zeigte sich, dafs nur das Bleisalz eine minimale, und zwar erst nach längerem Stehen erfolgende, Ausscheidung hervorrief, während die beiden anderen Salzlösungen nicht reagirten.

Da somit auf diesem Wege nichts erzielt werden konnte, so wurde versucht, eine neutrale Alkalisalzlösung zu gewinnen.

Ein Theil der Säure wurde mit Wasser angeschüttelt, aufgekocht und tropfenweise Sodalösung zugegeben, bis vollständige Solution eingetreten war. Nach genauer Neutralisation mit Essigsäure wurden dieselben Salze nur in wässeriger, concentrirter Lösung in Anwendung gebracht, wie vorher. Es erfolgte in allen Fällen eine starke, weisse, gallertartige Fällung; auch Silbernitrat rief denselben Niederschlag hervor.

Von den zuvor erwähnten Salzen wurden zur Moleculargewichtsbestimmung das Silber-, Baryum- und Bleisalz gewählt. Dieselben waren in Wasser und Alkohol vollkommen beim Erhitzten löslich, schieden sich beim Erkalten wieder ab und konnten in dieser Weise sehr gut gereinigt werden.

Nachdem in allen Salzen die Anwesenheit der betreffenden Metalle qualitativ nachgewiesen worden war, konnte zu den quantitativen Bestimmungen geschritten werden.

Dieselben zeigten folgende Resultate:

Silbersalz.

	I.	II.	Mittel
Ag_2O	23,42	23,37	23,39.

Baryumsalz.

	I.	II.	Mittel
BaO	16,26	16,44	16,35.

Bleisalz.

	I.	II.	Mittel
PbO	21,37	20,93	21,15.

Hieraus ergiebt sich die procentische Zusammensetzung der Salze, wie folgt:

In 100 Theilen Silbersalz:

Säure	Ag_2O	Ag
76,61	23,39	21,70.

In 100 Theilen Baryumsalz:

Säure	BaO	Ba
83,70	16,35	14,59

In 100 Theilen Bleisalz:

Säure	PbO	Pb
78,85	21,15	20,09.

Wenn nun 100 Theilen Säure

Ag 28,30 Ba 17,43 Pb 26,88

entsprechen, so ist die Zusammensetzung der Salze folgende:

	Ag-Salz	Ba-Salz	Pb-Salz
C	64,55	64,55	64,55
H	9,56	9,56	9,56
O	25,68	25,68	25,68
Met.	28,30	17,43	26,88.

Auf Grund der Elementaranalyse erhält die Säure die empirische Zusammensetzung:

C 5,38 H 9,56 O 1,60.

Bringt man nun diese Formel zur Moleculargröfsen-Berechnung in Anwendung, so sehen wir Folgendes:

	Silbersalz		Baryumsalz		Bleisalz	
		× 8		× 8		× 8
C	5,38	= 43,04	5,38	= 43,04	5,38	= 43,04
H	9,56	= 76,48	9,56	= 76,48	9,56	= 76,48
O	1,60	= 12,80	1,60	= 12,80	1,60	= 12,80
Met.	0,262 × 4 =	1,048	0,127 =	1,016	0,13 =	1,040.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass zur Bildung des Silbersalzes genau die doppelte Menge Silber erforderlich war, als das Blei- oder Baryumsalz bedingte.

Hieraus geht jedoch, da das Silber einwerthig, Blei und Baryum aber zweiwerthige Elemente sind, mit Sicherheit hervor, dass eine zweibasische Säure vorliegt.

Aus den übereinstimmenden Resultaten ist somit bestimmt anzunehmen, dass die erhaltenen Werthe die achtfache Grösse der empirischen Zusammensetzung beanspruchen und der Säure die Formel:

$$C_{43}H_{76}O_{13}$$

zukommen würde.

Zieht man nun die nach den Formeln

$$C_{41}H_{74}O_9{<}\begin{matrix}COO\ Ag\\COO\ Ag\end{matrix}$$

$$C_{41}H_{74}O_9{<}\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}{>}Ba \text{ und}$$

$$C_{41}H_{74}O_9{<}\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}{>}Pb$$

berechneten Metallwerthe in Vergleich, so erhält man ganz annähernde Werthe:

Berechnet:		
Ag	Ba	Pb
20,53	14,66	20,65.
Gefunden:		
Ag	Ba	Pb
21,70	14,59	20,09.

Zur weiteren Aufklärung über den Charakter der Lichesterinsäure wurden nun folgende Versuche ausgeführt:

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Etwa 2 g der Säure wurden in einer kleinen, mit Vorlage versehenen Retorte mit der vierfachen Menge Phosphorpentachlorid versetzt und das Gemisch vorsichtig erwärmt. Bei etwas höherer Temperatur ging das gebildete Phosphoroxychlorid in die Vorlage über und es resultirte eine braune, dickflüssige Masse, welche durch fortgesetztes Auswaschen mit erwärmtem Wasser vom anhaftenden Chlor befreit wurde. Sodann wurde mit heissem Alkohol aufgenommen und die Lösung mittels Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade blieb das Chlorid zurück. Es war dickflüssig, schwach gelb gefärbt, besass einen angenehmen, ätherischen Geruch und erstarrte in der Kälte.

Zur quantitativen Bestimmung der aufgenommenen Chlormenge wurde die Substanz mit chemisch reinem Aetzkalk gemischt, in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht und diese Mischung in einem Verbrennungsofen längere Zeit geglüht.

Hierbei zeigte sich am vorderen Ende der Röhre ein braunes, dickflüssiges Destillat von empyreumatischem Geruch. Der Inhalt der Röhre wurde nach dem Erkalten vorsichtig in verdünnte Salpetersäure eingetragen, auf dem Wasserbade einige Zeit digerirt und das Filtrat mit Silbernitratlösung versetzt.

I. Angewandte Substanz 0,3254; gefunden AgCl 0,1120 = Cl 0,0277 = 8,51 Proc. Cl.

II. Angewandte Substanz 0,2134; gefunden AgCl 0,0702 = Cl 0,0172 = 8,05 Proc. Cl.

Mittel 8,28 Proc. Cl.

Nimmt man nun auf Grund der Darstellungsweise an, dass je eine Hydroxylgruppe im Carboxyl durch Halogen ersetzt worden, also ein Säurechlorid entstanden ist, und berechnet die Procentzahl an Chlor nach der Formel

$$C_{41}H_{71}O_9{<}^{COCl}_{COCl},$$

so findet man 8,5 Proc.

Vergleicht man diesen Werth mit den gefundenen 8,28 Proc., so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass eine Substitution stattgefunden hat und ein Körper von obiger Zusammensetzung resultirt.

Einwirkung von Acetylchlorid.

Um weiteren Aufschluss über die Beschaffenheit dieses Körpers zu erlangen, wurde der Versuch gemacht, eventuell Acetylgruppen einzuführen, und zwar wurde dieses in folgender Weise bewerkstelligt:

Die Säure wurde in ein Kölbchen mit Rückflusskühler gebracht und mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid übergossen. Nachdem durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommene Lösung eingetreten war, wurde die Flüssigkeit unter Umrühren in Wasser eingetragen, wodurch eine gelblich-weifse Ausscheidung erfolgte. Die anhaftende Säure wurde durch fortgesetztes Auswaschen entfernt und die Substanz aus Alkohol einige Male umkrystallisirt. Die Prüfung, ob wirklich Acetylgruppen eingetreten waren, wurde in der Weise ausgeführt, dass die Verbindung mit Normalkalilauge verseift und das verbrauchte Aetzkali mit Oxalsäure titrirt wurde. Als Indicator diente Phenolphtaleïn.

10 ccm Normalkalilauge entsprachen 10 ccm Normaloxalsäurelösung. Die angewandte Substanz betrug 0,1775.

Dieselbe wurde in 10 ccm Normalkalilauge gelöst.

Verbraucht wurden 5,7 ccm Normaloxalsäurelösung.

Folglich sind 4,3 ccm Normalkalilauge zur Sättigung erforderlich gewesen.

4,3 ccm N.-KOH = 0,242 KOH = 0,169 K.

Aus diesem geringen Verbrauche geht schon allein hervor, dafs keine Acetylirung stattgefunden hatte.

Berechnet man noch die Menge Kalium, welche die Lichesterinsäure zur Sättigung nöthig hat, aus der festgestellten Formel, so entsprechen

0,1175 Säure = 0,0175 Kalium.

Also annähernd dieselbe Quantität, welche durch Titration festgestellt wurde.

Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Etwa 1 g der Säure wurde mit Kaliumbichromat fein verrieben in eine Retorte mit anschliefsendem Kühler gebracht und mit wenig Wasser versetzt. Durch den Tubulus derselben wurde aus einem Scheidetrichter eine entsprechende Menge concentrirter Schwefelsäure tropfenweise eingelassen. Es trat beim Erwärmen eine heftige Reaction ein, wobei

weisse Dämpfe übergingen, die sich schon theilweise im Kühler zu einer weissen, fettartigen Substanz verdichteten, theilweise in der Vorlage unter Wasser, in welchem sie sich in derselben Weise condensirten, aufgefangeu wurden.

In Wasser war die Substanz nur in ganz geringer Menge löslich; die Lösung reagirte schwach sauer und gab mit Barytwasser eine Trübung. Da die geringe Menge der übergegangenen Säure eine Elementaranalyse nicht gestattete, so konnte nur das Barytsalz untersucht werden. Die Säure wurde mit Natriumcarbonatlösung neutralisirt und mit Barytwasser versetzt. Der ausgeschiedene Baryt wurde zur Reinigung in heissem Alkohol gelöst und nach Verdampfen desselben getrocknet.

Angewandte Substanz 0,1035.

Gefunden $BaSO_4$ 0,0499 = Ba 0,0291 = 28,12 Proc. Ba.

Schon der schwach schweissartige Geruch und auch das ganze sonstige Verhalten liessen auf eine höhere Fettsäure, insbesondere die Caprinsäure, schliessen. Wenn man demzufolge die gefundene Procentzahl an Baryum mit der des caprinsauren Baryts vergleicht, so ergiebt sich:

berechnet auf $(C_{10}H_{13}O_2)_2$ Ba . . . **28,64** Proc. Ba,
gefunden . . . . . **28,12** „ „

II. Cetrarsäure.

Die Darstellung der Cetrarsäure erfolgte nach der von Knop und Schnedermann angegebenen und bereits erwähnten Methode mit einigen kleinen Abänderungen.

Die Entfernung der Lichesterinsäure geschah in der Weise, dass der durch Salzsäure erfolgte primäre Niederschlag in einen Drechselschen Extractionsapparat gebracht und so lange mit Petroläther extrahirt wurde, bis letzterer vollkommen farblos abfloss. Die Voruntersuchungen hatten ergeben, dass es zwecklos war, den primären Niederschlag erst mit verdünntem Weingeist auszukochen und diesen Extract dann mit Petroläther erst zu behandeln.

Grössere Schwierigkeiten verursachte die Entfernung des Farbstoffes. Nach vielen Versuchen gelang diese am besten mit einer Mischung von Terpentinöl und Aether. Die erhaltene Substanz bildete

ein weisses, sehr bitter schmeckendes, amorphes Pulver, welches die anfangs der Arbeit angegebenen Eigenschaften besass.

Leider war es nicht möglich, die Säure in krystallisirter Form zu erhalten, trotzdem verschiedene Lösungsmittel in Anwendung gebracht wurden.

Der Schmelzpunkt der Substanz konnte ebenfalls nicht ermittelt werden, da dieselbe sich bei 200° unter Bräunung zersetzte.

Von der bei 100° getrockneten Säure wurden zwei Elementaranalysen ausgeführt, deren Resultate im Wesentlichen mit den von Knop und Schnedermann ausgeführten übereinstimmen. Aus der von jenen festgestellten Formel geht hervor, dass dieselben

C	60,00 Proc.
H	4,47 „
O	35,55 „

fanden. Zu bemerken ist noch, dass die Substanz sehr schwer verbrennbar war. Die ausgeführten Analysen ergaben Folgendes:

I. Angewandte Substanz 0,2095.

Erhalten CO_2 0,4570 = 59,47 Proc. C.
H_2O 0,0935 = 4,48 „ H.

II. Angewandte Substanz 0,2465.

Erhalten CO_2 0,5353 = 59,59 Proc. C.
H_2O 0,1105 = 4,95 „ H.

	I.	II.	Mittel
C	59,47	59,59	59,53
H	4,48	4,95	4,71
O	36,05	35,46	35,75.

Um nun ebenfalls einen Aufschluss über die Molecularbeschaffenheit dieser Säure zu erhalten, wurde versucht, Metallverbindungen ungefähr in derselben Weise herzustellen wie bei der Lichesterinsäure.

Ein Theil der Säure wurde mit Kaliumbicarbonatlösung angeschüttelt und mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Sodann wurde abfiltrirt und mit Essigsäure neutralisirt. Diese neutrale Lösung wurde mit wässeriger Baryumacetat- und Silbernitratlösung versetzt. Es zeigten sich bei beiden weisse Fällungen, die durch fortgesetztes Auswaschen mit Wasser gereinigt und dann getrocknet wurden. Da das Silbersalz schon beim Auswaschen eine schwach bräunliche Farbe

annahm und das Baryumsalz allerdings erst beim Trocknen derselben Farbenveränderung unterlag, so schien es fraglich, ob den Salzen überhaupt der Charakter constanter Verbindungen zugesprochen werden konnte. Die Metallbestimmungen, die bei beiden Salzen ausgeführt wurden, zeigten jedoch ganz zufriedenstellende Resultate, die in Folgendem mitgetheilt werden sollen:

Silbersalz.

	I.	II.	Mittel
Ag_2O	15,14	14,98	15,06.

Baryumsalz.

	I.	II.	Mittel
BaO	22,73	22,31	22,52.

In 100 Theilen Salz sind enthalten:

Säure	Ag_2O	Ag
84,94	15,06	14,03.
Säure	BaO	Ba
77,48	22,52	20,89.

Auf 100 Theile Säure kommen:

Ag 16,31 Ba 26,40

Die Zusammensetzung der Salze ist somit folgende:

	Silbersalz.	Baryumsalz.
C	59,53	59,53
H	4,71	4,71
O	35,75	35,75
Met.	16,31	26,40.

Nach der Elementaranalyse würde der Säure die empirische Zusamensetzung $C_5H_5O_2$ zukommen. Daraus ergiebt sich die Moleculargrösse wie folgt:

	Silbersalz.		Baryumsalz.	
		× 6		× 6
C	5	= 30	5	= 30
H	5	= 30	5	= 30
O	2	= 12	2	= 12
Met.	0,15	= 0,99 = 1.	0,19	= 1,14.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Molecularformel die sechsfache Grösse der empirischen bedingt.

Nimmt man nun die Säure als zweibasische an und berechnet aus den beiden Salzen nach den sich ergebenden Formeln

$$C_{30}H_{28}O_{12}Ba \text{ und } C_{30}H_{28}O_{12}Ag_2$$

die Procente an Metall, so erhält man

Berechnet:		Gefunden:	
Ag 27,13	Ba 19,08	Ag 14,03	Ba 20,89.

Da hieraus ersichtlich ist, dass gerade die Hälfte der Procente an Silber gefunden ist, welche das Silbersalz nach der Formel $C_{30}H_{28}O_{12}Ag_2$ berechnet erfordert, so scheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen zu sein, dafs nur in der einen Carboxylgruppe ein Atom Metall eingetreten, also ein saures Salz entstanden ist.

Weitere Versuche, die mit der Säure angestellt wurden, so z. B. Kochen mit verdünnter Salzsäure, um eventuell eine Spaltung in Zucker herbeizuführen, hatten keinen Erfolg. Bei einem Oxydationsversuch, der mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführt wurde, traten fast dieselben Erscheinungen auf, welche bei der Oxydation der Lichesterinsäure beobachtet wurden, und berechtigt dieses wohl zu der Annnhme, dass auch hier eine höhere zweibasische Fettsäure vorliegt, welche sich in ähnliche Producte wie die Lichesterinsäure bei der Oxydation spaltet.

III. Mineralbestandtheile der Cetraria Islandica.

Zum Schlusse mögen noch die Resultate einer genauen Aschenanalyse mitgetheilt werden, welche einen Einblick in die Mineralbestandtheile der Pflanze gestatten.

Die Analyse wurde unter Zugrundelegung der Bunsen'schen Methode[1]) ausgeführt mit einigen Abänderungen, welche von Herrn Prof. Dr. Hilger angegeben wurden.

Die Flechte wurde zunächst durch Abwaschen mit Wasser von den anhaftenden Sandpartikelchen befreit, sodann bei 100° getrocknet und in der Muffel eingeäschert. Die Asche war locker und schwach bräunlich gefärbt.

---

[1]) Bunsen, Anl. zur Analyse der Aschen und Mineralwässer.

In Salzsäure unlösliche Bestandtheile 0,4575 = 21,95 Proc.

1,8446 Rohasche ergaben nach Behandlung mit CO_2: 2,0340 Rohasche = 1,5765 Reinasche.

				Es sind enthalten in 1,5765 Reinasche	Es sind berechnet auf Procent
In Wasser lösliche Bestandtheile 0,7442 = 46,04 Proc.	In 50 ccm waren enthalten	0,0320 AgCl	= 0,00813 HCl . . . . . HCl	0,04065	2,57851
		0,0457 $BaSO_4$	= 0,01569 SO_3 . . . . . SO_3	0,07845	4,97557
		0,0072 $Mg_2P_2O_7$	= 0,00460 P_2O_5 . . . . . P_2O_5	0,02300	1,45258
		0,1249 $BaCO_3$	= 0,02795 CO_2 . . . . . CO_2	0,13975	8,86457
		0,0017 SiO_2	= 0,00170 SiO_2 . . . . . SiO_2	0,00850	0,53916
		0,1492 KCl + NaCl	= 0,37572 K_2PtCl_6		
		0,1153 KCl	= 0,07280 K_2O . . . . . K_2O	0,36400	23,15250
		0,0339 NaCl	= 0,01796 Na_2O . . . . . Na_2O	0,08980	5,69626
In Salzsäure lösliche Bestandtheile 0,8323 = 53,96 Proc.	In $^1/_4$ des in HCl löslichen Theiles	0,0055 SiO_2	= 0,00550 SiO_2 . . . . . SiO_2	0,02184	1,38530
		0,0052 $BaSO_4$	= 0,00178 SO_3 . . . . . SO_3	0,00712	0,45157
	In $^1/_2$ des vom NH_3-Niederschlag erhaltenen Filtrates	0,0135 Mn_3O_4	= 0,01255 MnO . . . . . MnO	0,02510	1,59150
		0,1025 CaO	= 0,10250 CaO . . . . . CaO	0,20500	13,00350
		0,1027 $Mg_2P_2O_7$	= 0,03701 MgO . . . . . MgO	0,07402	4,69521
		. . . . .	. . . . . CO_2	0,18900	11,98800
	Der in Essigsäure lösliche Theil d. NH_3-Niederschl. I. Theil	0,0200 $Mg_2P_2O_7$	= 0,01285 P_2O_5 . . . . . P_2O_5	0,05140	3,26038
	II. Theil	0,0158 CaO	= 0,01580 CaO . . . . . CaO	0,06320	4,00888
		Spuren von Mn_3O_4			
	Der in Essigsäure unlösliche Theil des NH_3-Niederschl.	0,0828 $Mg_2P_2O_7$	= 0,05295 P_2O_5'. . . . . P_2O_5	0,10390	6,59054
		0,0182 Fe_2O_3	= 0,01820 Fe_2O_3 . . . . . Fe_2O_3	0,03640	2,30892
		0,0268 Al_2O_3	= 0,02680 Al_2O_3 . . . . . Al_2O_3	0,05360	3,39990
		0,0038 Mn_3O_4	= 0,00353 MnO . . . . . MnO	0,00706	0,44782
			Summa	1,58179	100,39067

Fasst man die gefundenen Quantitäten der einzelnen Bestandtheile der Reinasche nochmals zusammen, so erhält man:

HCl	0,04065	2,57851
SO_3	0,08557	5,42714
P_2O_5	0,17830	11,30350
CO_2	0,32875	20,85257
SiO_2	0,03034	1,92446
K_2O	0,36400	23,15250
Na_2O	0,08980	5,69626
MnO	0,03216	2,03932
CaO	0,26820	17,01238
MgO	0,07402	4,69521
Fe_2O_3	0,03640	2,30892
Al_2O_3	0,05360	3,39990
	1,58179	100,39067

100 g des getrockneten Materials ergaben 1,8446 Rohasche. Diese wurde mit wenig Wasser angerührt, mit Kohlensäure gesättigt, einige Zeit erhitzt und in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Die hierauf ausgeführte Wägung ergab eine Gewichtszunahme von 0,1895. Hierauf wurde nochmals mit heissem Wasser aufgenommen, diese wässerige Lösung auf 250 ccm verdünnt und der Rückstand hieraus mit concentrirter Salzsäure behandelt.

Das Gewicht des hierin unlöslichen, ausschliesslich aus Kieselsäure bestehenden Theiles der Asche betrug 0,4575 g, das Gewicht der Reinasche 1,5765 g.

Die salzsaure Lösung wurde hierauf behufs Abscheidung der in Lösung gegangenen Kieselsäure auf dem Wasserbade eingedampft, in verdünnter Salzsäure wieder gelöst und auf 200 ccm gebracht.

Die Resultate der Aschen-Analyse sind aus den vorstehenden tabellarischen Zusammenstellungen ersichtlich. Besonders beachtenswerth bleibt hier der hohe Gehalt des isländischen Mooses an Kieselsäure und Thonerde. Weniger hoch ist verhältnissmässig der Kalkgehalt, welcher mit Berücksichtigung der übrigen Bestandtheile der Asche wohl wesentlich an organische Säuren gebunden angenommen werden darf.